



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07335221 A**(43) Date of publication of application: **22.12.95**

(51) Int. Cl

H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 10/40

(21) Application number: **06125135**(22) Date of filing: **07.06.94**(71) Applicant: **TOSHIBA BATTERY CO LTD**

(72) Inventor: **OHASHI HIROBUMI**
TSUCHIYA KENJI
KOBAYASHI YOSHIKAZU

(54) COIN TYPE NONELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY**(57) Abstract:**

PURPOSE: To improve charge and discharge cycle property, shelf life, and drop property by using a mixture between rubber high molecules and cellulose having liquid preservation property as the binding agent of a coupling agent of negative electrode.

CONSTITUTION: The swelling of a negative pole coupling agent is reduced by adding and mixing the mixture between a rubber high molecule, as a binding agent, and cellulose ether having liquid preservation property into carbonic powder, and forming it into a pellet shape, and also an electrolyte can be preserved by a proper amount. And, as a rubber high polymer, methacrylic acid alkyl ether butadiene copolymer, styrene butadiene rubber, or the like is used, and as cellulose having liquid preserving property, carboxymethyl cellulose sodium, methyl hydroxyethyl cellulose, etc., is used. By

using the mixture between rubber high polymer and cellulose ether as the binding agent of a negative electrode coupling agent, excellent charge and discharge property, storage property, and fall property can be materialized.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-335221

(43) 公開日 平成7年(1995)12月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01M 4/62	Z			
4/02	D			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-125135

(22) 出願日 平成6年(1994)6月7日

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 大橋 博文

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 土屋 謙二

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 小林 義和

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

(54) 【発明の名称】 コイン型非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【構成】 正極：リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料からなる負極；及び非水電解液とを備えるコイン型非水電解液二次電池において、負極合剤の結着剤としてゴム系高分子と保液性を有するセルロースエーテルとを含むことを特徴とするコイン型非水電解液二次電池。

【効果】 二次電池の充放電サイクル特性、貯蔵特性及び耐落下性に優れる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極；リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料からなる負極；及び非水電解液とを備えるコイン型非水電解液二次電池において、負極合剤の結着剤としてゴム系高分子と保液性を有するセルロースエーテルとを含むことを特徴とするコイン型非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、コイン型非水電解液二次電池の負極に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達に伴い、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような観点から非水電解液を用いた二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧・高エネルギー密度を有する電池として期待されている。

【0003】このようなリチウム二次電池の正極活物質としては、モリブデン、バナジウム、チタン及びニオブなどの酸化物、硫化物ならびにセレン化物等を用いることが知られている。また、最近では高エネルギー密度を有するマンガン酸化物のサイクル特性を改良・向上させたスピネル型 LiMn_2O_4 や他のリチウムマンガン酸化物についての検討が活発に行われている。

【0004】一方、負極活物質としては金属リチウムをはじめ、リチウム合金やリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素質材料などが検討されている。しかし金属リチウムには充放電に伴うデンドライト形成による短絡の問題があり、リチウム合金には充放電に伴う膨張収縮に起因する電極の崩れなどの問題がある。したがって、最近ではこれらの問題の生じない炭素質材料がリチウム二次電池の負極材料として有望視されている。

【0005】一般に、金属リチウムを負極材料に用いた場合、充電時に負極表面に形成される活性なデンドライトと一部の非水溶媒とが反応して溶媒の分解を引き起こし、それによって充電効率が低下することは、よく知られている。

【0006】このようなデンドライト形成を回避する方策として、炭素質材料を負極に用いる方法が図られている。この方法によれば、電解液中のリチウムイオンが負極炭素質材料の層間に入り込み、負極が充電されるため、リチウムデンドライトの析出が防止されてサイクル特性が向上し、かつ金属リチウムを使用していないため、安全性についても改善されている。

【0007】この系統のコイン型非水電解液二次電池の一例として、負極に炭素質材料を用い、その結着剤としてゴム系高分子を使用し、正極に五酸化バナジウム、電解液に非水電解液を用いた電池がある。

【0008】しかしながら、上記のように負極合剤の結

着剤にゴム系高分子を用いた場合、作製した負極合剤は、電池組立後、電解液を吸収して膨潤し、強度が低下する。このため上記のような電池は、充放電の繰り返しが進むにつれ、合剤が元の形を維持できなくなり、負極合剤とパッキングとの間に間隙が生じ、その部分の負極缶が露出する状態になる。

【0009】その結果、この負極缶の露出部に、一部のリチウムがデンドライト状に析出し、そのため充放電効率の低下を引き起こすので、充放電サイクルが進むにつれ容量低下を生じるという問題があった。また、コイン型非水電解液二次電池は構造上、電解液の量が少量に限定されているので、負極合剤が電解液を吸収することは、貯蔵後の容量劣化を増大させるという問題もあった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、負極合剤の強度を増大させて膨潤を低減させることにより、充放電に伴う負極合剤の形状変化を防止し、さらに電解液を適正量保持させることによって、優れた充放電サイクル特性、貯蔵特性及び耐落下性を有するコイン型非水電解液二次電池を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本願発明は、正極；リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料からなる負極；及び非水電解液とを備えるコイン型非水電解液二次電池において、負極合剤の結着剤としてゴム系高分子と保液性を有するセルロースエーテルとを含むことを特徴とするコイン型非水電解液二次電池に関する。

【0012】本発明に用いる正極としては、例えば MnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 及び $\gamma\text{-MnO}_2$ と $\beta\text{-MnO}_2$ の混合物、 V_2O_5 、 MoS_2 、 WO_3 、 TiS_2 、 NiPS_3 、 FePS_3 、 VSe_2 等の遷移金属カルコゲン化合物を活物質とし、これにアセチレンブラックをはじめとするカーボンブラック、ニッケル粉末等の導電性材料及びポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等の結着剤を配合した組成物をペレット形状にした成形体を用いることができる。

【0013】本発明に用いる炭素質材料としては、有機高分子化合物やコークス、ピッチ等を焼成したもの；又は人造グラファイトや天然グラファイト等の炭素質材料が挙げられる。

【0014】本発明に用いる負極は、例えば次のような方法によって作製される。まず、有機高分子化合物をアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気において、500～3,000℃の温度及び常圧もしくは減圧下の条件下に焼成する。この有機高分子化合物としては、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等を用いることができる。

【0015】次いで、このようにして得られる炭素質粉

末に結着剤としてゴム系高分子と保液性を有するセルロースエーテルとの混合物を添加混合して、ペレット状に成形する。なお、このように、極性の小さなゴム系高分子と極性の大きなセルロースエーテルの組合せを採用するのは負極合剤の膨潤を低減させて電解液を適性量保持させるためである。

【0016】前記ゴム系高分子としては、メタクリル酸アルキルエステル-ブタジエン共重合体、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム等を用いることができ、前記保液性を有するセルロースエーテルとしては、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース等を用いることができる。

【0017】なお、前記結着剤において、ゴム系高分子とセルロースエーテルの重量比は、24:1~1:1、好ましくは24:1~4:1の範囲である。

【0018】また、前記炭素質粉末と前記結着剤との割合は、重量比で97:3~90:10、好ましくは97:3~96:4、さらに好ましくは96:4~95:5の範囲である。

【0019】負極ペレットは、例えば以下のようにして成形することができる。まず、炭素質粉末と結着剤を上記範囲内の重量比でミキサー等を用いて混合する。次いで、混合物を加圧プレス機を用いて、3~7 ton/cm²の圧力下にペレット状に成形し、蒸着法、化学含浸法、電解含浸法等によりリチウムをペレットに含浸させる。

【0020】セパレータには、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂の不織布や、これらの多孔膜などを用いることができる。

【0021】電解液としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン等から選ばれる一種以上の非水有機溶媒に、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄等の電解質を0.2~1.5 mol/Lの濃度で溶解させたものを用いることができる。

【0022】

【実施例】以下に、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。なお、実施例及び比較例においては、作製した電池を下記の試験方法によって評価した。

【0023】〔電池評価〕

(1) 充放電サイクル試験

実施例及び比較例の各々10個の電池について、1.0 mAの定電流で電池電圧を2.0 Vまで放電した後、3.4 Vまで充電する充放電サイクル試験を、20℃で50サイクル行い、50サイクル目の放電容量を測定し、それらの平均値をそれぞれ算出した。このようにして得られた放電容量の初期(第1サイクル目)放電容量に対する比を、50サイクルにおける放電容量維持率とした。

【0024】(2) 落下試験

実施例及び比較例の各々10個の電池について、高さ75 cmから厚さ3 cmのラワン板上に各電池について10回落下させた後、250 μAの定電流で2.0 Vまで放電し、放電容量を測定し、それらの平均値をそれぞれ算出した。このようにして得られた放電容量の、落下試験前の放電容量に対する比を落下試験後の放電容量維持率とした。

【0025】(3) 貯蔵試験

実施例及び比較例の各々10個の電池について、60℃で20日間ならびに40日間貯蔵した後、20℃で250 μAの定電流で2.0 Vまで放電し、放電容量を測定し、それらの平均値をそれぞれ算出した。得られた放電容量の初期放電容量に対する比を貯蔵後の放電容量維持率とした。

【0026】(4) 分解試験

実施例及び比較例の各々10個の電池について、上記(1)の充放電サイクル試験前後の電池を分解して負極合剤の変形状態を調べた。

【0027】実施例1

(1) 正極の作製

正極活物質には、五酸化バナジウムを用いた。この活物質に導電性材料としてカーボンブラックを、また結着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末を、活物質:導電性材料:結着剤の重量比が90:10:5になるように添加・混合し、直径15.3 mm、厚さ0.80 mmのペレットに加圧成形して正極とした。

【0028】(2) 負極の作製

フェノール樹脂粉末を、空気中において1,000℃の温度で3時間焼成して、炭素質粉末を得た。メタクリル酸アルキルエステル-ブタジエン共重合:カルボキシメチルセルロースナトリウム=4:1(重量比)の結着剤5 gを、炭素質粉末95 gに添加し十分混練した後、加圧プレス機により5 ton/cm²の圧力下において、直径15.7 mm、厚さ0.90 mmのペレットに加圧成形して負極合剤とした。

【0029】(3) 電池の組立て

負極合剤3の上に、ポリプロピレン不織布からなるセパレータ5を載置し、セパレータ5には、プロピレンカーボネートに過塩素酸リチウムを0.7 mol/L溶解した電解液を使用し、含浸保持させた。そしてセパレータ5の上に正極合剤8を載置した。6はステンレス鋼からなる正極缶であり、正極缶6の内面にあらかじめ直径12 mm、厚さ0.05 mmのステンレス製エキスパンドメタルからなる正極集電体7をスポット溶接した。そしてこの正極缶6の開口部に絶縁ガasket 4を介して負極缶1を嵌合し、かして電池を作製した。上記のようにして組立てた電池を、前記試験方法に従って評価した。結果を表1に示す。

【0030】比較例

負極合剤の結着剤としてゴム系高分子であるメタクリル

酸アルキルエステル-ブタジエン共重合体のみを用いた
以外は、実施例と同様にして電池を作製し、同様の試験
を行った。結果を表1に示す。*

*【0031】
【表1】

表1

	50サイクルに おける放電容量 維持率 (%)	60℃貯蔵における放電容量 維持率 (%)		落下試験後 における放電 容量維持率 (%)
		20日間	40日間	
実施例	90	80	75	100
比較例	70	60	40	80

【0032】試験結果

電池を分解して調べたところ、充放電サイクル試験前では、実施例の電池での負極合剤は電解液を吸収して僅かに膨潤をしているものの、絶縁パッキングの内側に接して負極缶を覆っており、負極缶に露出部がないことを確認した。比較例の電池も、負極合剤が電解液を吸収して膨潤していたが、ほとんど実施例と変わらない状態であった。しかし、充放電サイクル試験後では、実施例の負極合剤が試験前とほとんど変わらなかったのに対し、比較例の負極合剤はひび割れが発生しており、負極合剤と絶縁パッキングの間に間隙が生じ、負極缶の露出部にはリチウムがデンドライト状に析出していた。

【0033】表1から明らかなように、本実施例の電池は、比較例の電池と比べて充放電サイクル特性が向上している。これは負極合剤の結着剤としてゴム系高分子にセルロースエーテルを混合したものをを用いた本実施例の電池は、負極合剤の割れがなく、また、負極合剤と絶縁パッキングとの間の負極缶露出部がなく、リチウムがデンドライト状に析出しないため、充放電効率が向上し、50サイクル後の放電容量維持率が90%であって、比較例の電池と比較して高く、充放電サイクル特性が著しく向上したものと考えられる。

【0034】また、同表から明らかなように、貯蔵した場合でもデンドライト状のリチウムが成長し内部短絡を生じることがないため、60℃-20日間貯蔵後の放電容量維持率が80%であり、比較例の電池と比較して高く、さらに60℃-40日間貯蔵後の放電容量維持率が75%であり、保液性に優れたセルロースエーテルを結着剤に混合することで貯蔵劣化が少なく貯蔵特性が向上したものと考えられる。

【0035】そして、同表からさらに明らかなように、負極合剤の強度が結着剤にゴム系高分子のみを用いた場合よりも増すことにより、落下特性が向上したものと考え

えられる。さらに、負極合剤の強度が増加することにより、生産時の合剤挿入工程において、合剤割れや合剤挿入不良を少なくすることもできる。このため、負極合剤の結着剤にはゴム系高分子のみでなくセルロースエーテルを混合することが好ましい。

【0036】なお、本実施例では正極活物質に五酸化バナジウムを用いたが、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 などの他の活物質を用いた場合にも同様の効果が得られる。また、本実施例では、負極活物質にフェノール樹脂を焼成して得られた炭素材を用いたが、コークス、ピッチなどを焼成したものや黒鉛などを用いた場合にも同様の効果が得られる。

【0037】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により、正極；リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料からなる負極；及び非水系電解液とを備えるコイン型非水電解液二次電池において、負極合剤の結着剤としてゴム系高分子とセルロースエーテル混合物を用いることにより、優れた充放電特性、貯蔵特性及び落下特性を有するコイン型非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコイン型非水電解液二次電池の縦断面図である。

【符号の説明】

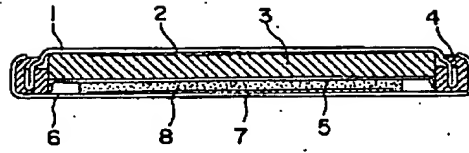
- 1……負極缶
- 2……負極集電体
- 3……負極合剤
- 4……絶縁パッキング
- 5……セパレータ
- 6……正極缶
- 7……正極集電体
- 8……正極合剤

BEST AVAILABLE COPY

(5)

特開平7-335221

【図1】



BEST AVAILABLE COPY